

硫/碳纤维复合膜的制备及电化学性能

杨学兵 王传新* 汪建华 谢秋实 谢海鸥

(武汉工程大学湖北省等离子体化学与新材料重点实验室, 武汉 430073)

摘要: 采用热丝化学气相沉积法先在铁箔上沉积了致密的碳纤维膜, 后通过加热渗硫法制得硫/碳纤维复合膜, 并将其用作锂离子电池正极材料。通过扫描电子显微镜和 X 射线衍射表征膜的形貌和结构, 采用恒流充放电法和阻抗测量法测试复合膜的电化学性能。结果表明, 随热丝与铁箔基底间距减小, 碳纤维膜致密度先升高后降低; 随 H_2 与 $(Ar+C_3H_6O)$ 的体积流量比减小, 碳纤维膜致密度升高。当丝基距为 6 mm, 流量比为 30/40 时, 铁箔上沉积了厚度为 50 μm 的致密碳纤维膜, 其中碳纤维有良好的垂直取向性和较高结晶度。在硫/碳纤维复合膜正极中, 密集的碳纤维形成均匀分布且垂直取向性良好的导电骨架, 当电流密度为 $0.4\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 硫/碳纤维复合膜正极的初次放电比容量为 $1\,128\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 50 次循环后的放电比容量为 $811\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

关键词: 热丝化学气相沉积; 碳纤维膜; 锂硫电池; 正极材料

中图分类号: TQ342; TM912.9

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)12-2431-06

Preparation and Electrochemical Performance of Composite Film of Sulfur and Carbon Fibers

YANG Xue-Bing WANG Cuang-Xin* WANG Jian-Hua XIE Qiu-Shi XIE Hai-Ou

(Key Laboratory of Plasma Chemistry and Advanced Materials of Hubei Province, Wuhan Institute of Technology, Wuhan, 430073, China)

Abstract: Dense carbon fiber film was deposited on iron foil at first by hot filament chemical vapor deposition. Then the film was sulfurized by heating to form composite film of sulfur and carbon fibers, which was then used as cathode materials of lithium/sulfur battery. Morphology and structure of films were characterized by scanning electron microscopy and X-ray diffraction. Electrochemical performance of the composite film was tested by methods of constant current charge-discharge and measurement of impedance. Results indicate that as distance between filament and substrate of iron foil decreases, the density of carbon fiber film increases firstly and decreases afterward. And the density increases with the diminishing volume flow ratio between H_2 and $(Ar+C_3H_6O)$. When the distance between filament and substrate is 6 mm and the volume flow ratio is 30/40, dense carbon fiber film with thickness of 50 μm is deposited on iron foil. Those carbon fibers are mainly vertically oriented and have relative high degree of crystalline. In the composite film of sulfur and carbon fibers, dense carbon fibers form evenly distributed electrically conductive framework with vertical orientation. When current density is $0.4\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, initial discharge specific capacity of the composite film is $1\,128\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ and the discharge specific capacity is $811\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ after 50 cycles.

Key words: hot filament chemical vapor deposition; carbon fiber film; lithium/sulfur battery; cathode materials

收稿日期: 2011-06-09。收修改稿日期: 2011-07-11。

国家重点基础研究发展计划(No.2011CB201600); 湖北省自然科学基金(No.2007ABA006); 湖北省教育厅重点项目(2007)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: xbyjz@163.com

锂硫电池是一种利用硫与锂发生反应的电化学二次电池,其负极采用金属锂,正极为含硫材料。单质硫的理论放电比容量为 $1675 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 这要高于通常锂离子电池正极采用的金属氧化物的理论放电比容量(LiCoO_2 、 LiNiO_2 和 LiMn_2O_4 的理论放电比容量分别为 274、274 和 $148 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)。当硫与锂完全反应生成硫化锂时,电池的放电比能量为 $2600 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$, 这大于现使用的商业化二次电池。此外,单质硫价格低廉且对环境友好,这使得锂硫电池在电子产品的电池领域有发展潜力^[1]。

单质硫是电子和离子绝缘体(25°C 时电导率为 $5 \times 10^{-30} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$), 为了能使硫参与正极反应,通常方法是将单质硫与导电剂(如乙炔黑)及粘合剂(如聚偏氟乙烯 PVDF)混匀制成浆料后涂覆在集流体(如金属箔)上。当采用乙炔黑颗粒作为导电剂时,电荷通过颗粒间的点接触传输,然而,在电池反复充放电过程中,含硫正极生成的绝缘产物(Li_2S 和 Li_2S_2)覆盖在导电剂颗粒表面,导致电荷传输通道被阻断,造成硫的利用率较低和电池循环充放电稳定性较差。此外,正极反应生成的多硫化锂易溶解于电解液中而损失,这进一步降低电池循环放电稳定性^[2-4]。为了提升硫的利用率及改善电池循环性能,应当在正极材料中构建稳定且具有良好表面吸附作用的导电结构。

研究人员尝试在正极中添加多孔碳材料^[5-8]、一维导电碳材料(如纳米碳管^[9-12]和纳米碳纤维^[13])和导电聚合物^[14-16]来改进正极的电化学性能。此外,研究者还研究了锂硫电池的电解液^[17-18]。一维导电碳材料

具有高的导电性和大的比表面积。与颗粒状导电物相比,一维导电碳材料形成的导电通道具有更好的导电稳定性,充放电测试表明一维导电碳材料的加入提升了硫的利用率和电池循环性能。但是,在与硫混合过程中,纳米碳管及纳米碳纤维因其具有大比表面积而具有自聚集性质,导致其难以均匀分散,且加入的纳米碳管及纳米碳纤维无序分布,这使得从正极材料至集流体的导电通道难以有效构建。此外,正极材料中含有的粘合剂(如聚偏氟乙烯 PVDF)为高分子聚合物,其导电性差,这使得硫的利用率下降及电池循环性变差。本文采用化学气相沉积的方法,在铁箔上沉积致密的碳纤维膜,后在碳纤维膜中渗入硫,制备硫碳复合膜,并将其作为锂硫电池正极材料,此方法避免了纳米一维导电物与硫混合过程中的难分散问题及避免了因使用粘合剂而造成的导电性下降。

1 实验部分

1.1 碳纤维膜的制备

实验中采用的碳源是丙酮($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$)(分析纯),它由氩气(纯度为 99.99%)携带进入反应腔体,另一种反应气体为氢气(纯度为 99.99%),热丝化学气相沉积装置采用直径为 0.4 mm 的钽(Ta)丝。铁箔(纯度大于 99%)经砂纸研磨后放入 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ 中超声清洗 3 min,取出晾干后将其置于热丝化学气相沉积腔体中进行碳纤维膜沉积。碳纤维膜制备的各种工艺条件如表 1 所示,其中选取了不同热丝与铁箔基底间的距离和不同气体体积流量比。

表 1 碳纤维膜沉积的不同工艺条件

Table 1 Different condition in the deposition of carbon fiber film

Sample	Distance / mm	Flow Ratio($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}/\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)	Power / W	Pressure / Pa	Time / min
a	7	$F(\text{H}_2)/F(\text{Ar}+\text{C}_3\text{H}_6\text{O})=40/40$	400	70	50
b	6				
c	5				
d	4	90/40	400	70	50
e					
f					
g	6				
h					

1.2 硫/碳纤维(S/CF(carbon fibers))复合膜的制备

将硫粉(分析纯)均匀撒在制备出的碳纤维膜表面,硫与碳纤维膜的质量比为 7:3,后将负载有硫和碳纤维膜的铁箔置于管式炉中,在氩气气氛中 190°C 下保温 3 h,冷却后制得 S/CF 复合膜。

1.3 硫/乙炔黑(S/AB(acetylene black))对比正极的制备及电池的组装

S/AB 电极的制备工艺为将 S 和 AB 以质量比 60%:30%球磨混合均匀,再在 *N*-甲基-2-吡咯烷酮分散剂中,与 10%的粘合剂聚偏氟乙烯(PVDF)混合,

将混合物制成浆料后,涂覆在超声清洗后的铁箔集流体上,60℃真空干燥 12 h 后制得 S/AB 电极。

在充满氩气的真空手套箱中组装 CR2025 型扣式电池,正极为所制备的 S/CF 正极和 S/AB 正极,负极采用金属锂片(纯度为 99.99%),隔膜为 Celgard 2320 型聚丙烯膜,电解液采用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiClO}_4/(\text{DOL}+\text{DME})(1,3\text{-二氧戊环}+\text{乙二醇二甲醚})$,两者体积比为 1:1)

1.4 表征与测试

采用扫描电子显微镜(JSM-5510LV,日本产)观察表面形貌,采用 X 射线衍射仪(XD-5A,日本产,使用 $\text{Cu K}\alpha$ 线,扫描速率为 $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$)进行结构分析。电池的充放电性能采用电池测试系统(LAND CT-2001A 型)进行测试,充放电电流密度为 $0.4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,充放电区间为 1.5~2.8 V。采用电化学工作站

(CHI660b 型)对电池中的正极进行电化学阻抗谱测试,频率范围为 0.01~20 kHz。

2 结果与讨论

2.1 不同制备条件对碳纤维膜形貌的影响

从图 1 可看出,在一定的气体体积流量比条件下,随热丝与铁箔基底间距离减小,碳纤维膜的致密度先升高后降低,当钼丝与铁箔间的距离为 6 mm 时,铁箔表面沉积的碳纤维膜的致密度最高。丝基距的减小会增大铁箔基底的表面温度,表面温度的升高会增大有催化活性铁粒子数密度,从而使得碳纤维膜致密度升高;当温度进一步升高时,铁箔表面的活性铁粒子因团聚而造成其尺寸增大和数密度减小,这使得碳纤维的直径增大而碳纤维膜的致密度下降。

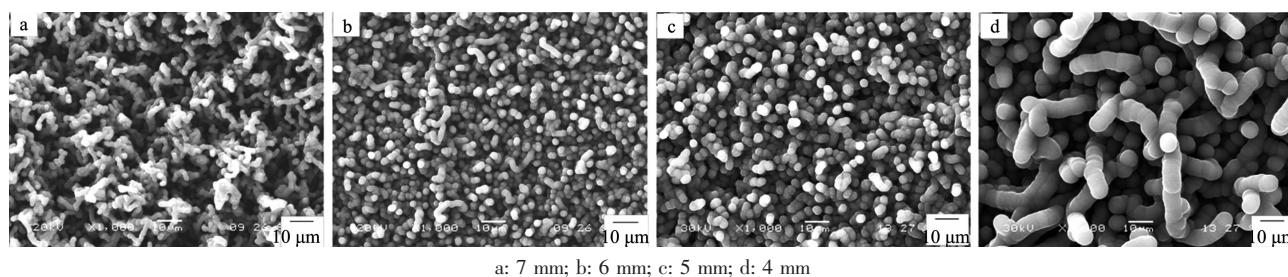


图 1 不同丝基距时沉积的碳纤维膜的 SEM 图

Fig.1 SEM images of carbon fiber films with different distances between filament and iron foil

从图 2 可看出,在钼丝与铁箔间距为 6 mm 条件下,当 H_2 与 $(\text{Ar}+\text{C}_3\text{H}_6\text{O})$ 的体积流量比为 30/40 时,铁箔表面可沉积致密的碳纤维膜,其中碳纤维的直径为 $5 \mu\text{m}$ 且具有良好的垂直取向性。随流量比减小,碳纤维膜致密度逐渐升高。流量比的减小对应气体中 H_2 的浓度减小,它分解产生的原子 H 对碳纤维的刻蚀作用减弱,这有助于碳纤维的生长和致密化;此外,流量比的减小对应气体中 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ 的浓度增大,渗入活性铁粒子中的碳浓度也升高,这使得碳纤维形核尺寸减小,造成碳纤维直径减小和碳纤维膜

致密度升高。

碳纤维越密集,其侧表面可附着的硫越多,则依靠碳纤维的导电性而参与正极反应的硫越多,则正极放电比容量越大。此外,碳纤维越密集,碳纤维侧表面对正极反应产物多硫化锂的吸附量越大,则多硫化锂的溶解损失越小,正极循环稳定性越高。并且,导电性良好的碳纤维越密集,正极反应生成的绝缘产物(Li_2S 和 Li_2S_2)越难以通过积聚而破坏正极导电性,则正极循环稳定性越高。理想的复合结构是硫全部包覆在碳纤维侧表面,无未与碳纤维接触的硫。

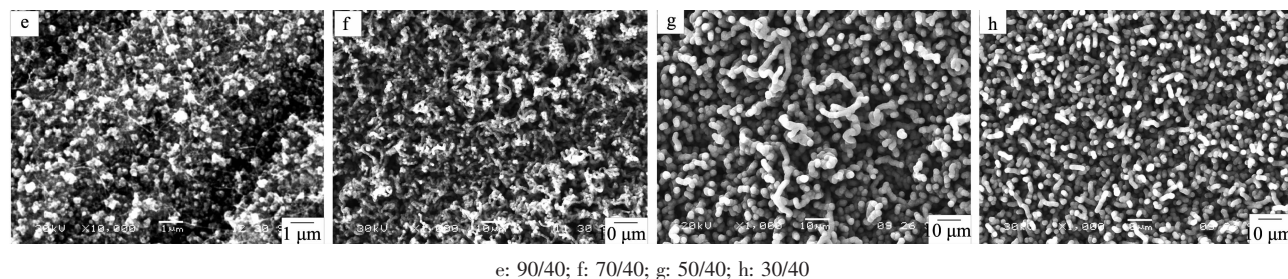


图 2 H_2 与 $(\text{Ar}+\text{C}_3\text{H}_6\text{O})$ 不同体积流量比时沉积的碳纤维膜的 SEM 图

Fig.2 SEM images of carbon fiber films with different volume flow ratios between H_2 and $(\text{Ar}+\text{C}_3\text{H}_6\text{O})$

2.2 致密碳纤维膜表征

从图 3(a)可看出,在丝基距为 6 mm 及流量比为 30/40 的条件下,铁箔表面沉积的致密碳纤维膜的厚度在 50 μm 附近,且膜的厚度分布均匀。从图 3

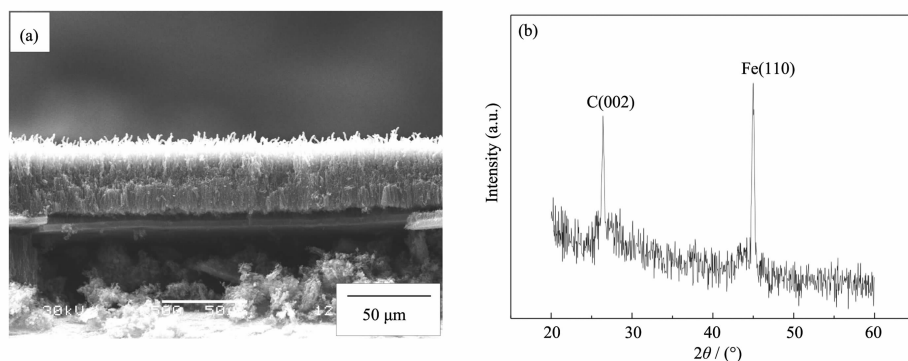


图 3 致密碳纤维膜的断面 SEM 图(a)及膜的 XRD 图(b)

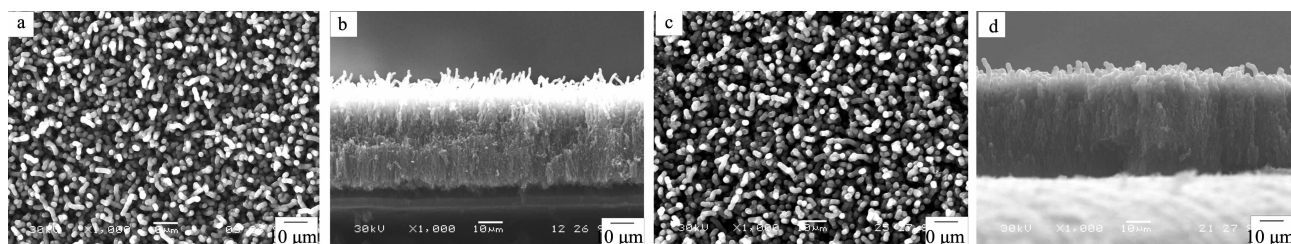
Fig.3 SEM image of fracture surface of the dense carbon fiber film (a) and XRD pattern of it (b)

2.3 渗硫后碳纤维膜的表征

从图 4 中(c)与(a)的对比可看出,渗硫后碳纤维膜的表面没有发生明显变化;但从图(d)与图(b)的对比中可看出,膜断面变得灰暗,这是由于硫包覆在碳纤维的侧表面,使得在 SEM 测试时,膜断面二次电子发射量减少。

(b)可看出,在 26.4° 出现的衍射峰对应结晶态碳纤维(002)晶面的衍射^[9],该衍射峰顶部尖锐且角度分布范围小,这说明制备的碳纤维具有较高的结晶度。

从图 5 可看出,渗硫后的碳纤维膜为 S/CF 复合膜,结合图 4(c)和图 4(d)可看出,膜中密集碳纤维形成均匀分布且垂直取向性良好的导电骨架,硫包覆在导电骨架侧表面,导电骨架为硫提供从正极材料至集流体的大量良好导电通道。



a and c: surface of the film; b and d: fracture surface of the film

图 4 渗硫前(a,b)和渗硫后(c,d)致密碳纤维膜的表面及断面的 SEM 图

Fig.4 SEM images of the dense carbon fiber films before (a, b) and after (c, d) sulfurization

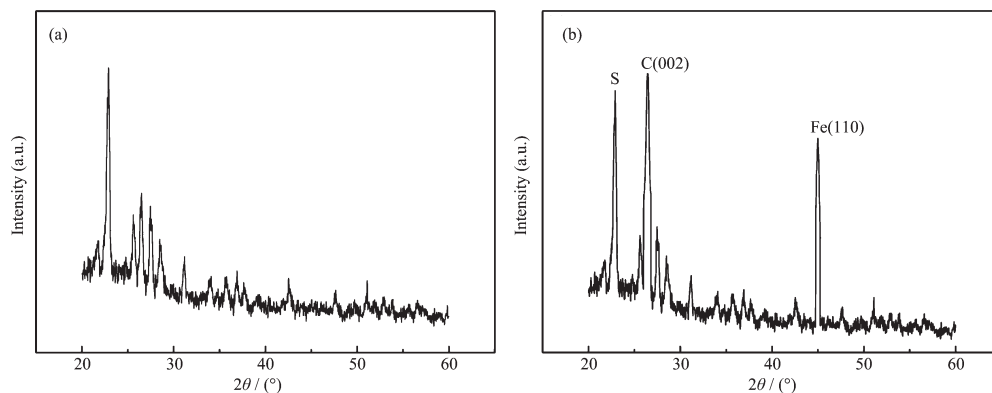


图 5 硫(a)及渗硫后碳纤维膜(b)的 XRD 图

Fig.5 XRD patterns of sulfur (a) and carbon fiber film (b) after sulfurization

2.4 硫/碳纤维混合膜的电化学性能

从图 6(a)中可看出,在电流密度为 $0.4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的条件下,S/CF 正极和 S/AB 正极均在 2.3 V 附近和 2.0 V 附近出现了放电区域,一般认为在 2.3 V 附近的放电区域对应单质硫中的 S_8 分子与 Li^+ 反应生成 $\text{Li}_2\text{S}_n (n=3\sim 8)$,而 2.0 V 附近的放电平台对应 S_n^{2-} 与 Li^+ 反应生成 Li_2S 和 Li_2S_2 的最终产物^[20]。在图 6(a)中,S/CF 正极和 S/AB 正极的初次放电比容量分别为 1128 和 681 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,S/CF 正极中密集的碳纤维形成了均匀分布且垂直取向性良好的导电骨架,为硫提供了从正极材料至集流体的大量导电通道,增大了硫的利用率,提升了放电比容量。此外,与 S/AB 正极相比,S/CF 正极中不含有导电性差的粘合剂 PVDF,这促进了正极导电性和硫利用率的提升。

从图 6(b)中可看出,在循环充放电过程中,S/CF 正极和 S/AB 正极放电比容量均下降,这是由于正极反应生成的多硫化锂溶解于电解液中而损失,造成正极活性物质减少。此外,正极反应生成的绝缘产物(Li_2S 和 Li_2S_2)积聚降低正极导电性,导致硫的利用率下降。50 次循环后,S/CF 正极和 S/AB 正极的放电比容量分别为 811 和 247 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,S/CF 正极的循环稳定性要高于 S/AB 正极。S/CF 正极中均匀分布的碳纤维骨架侧表面通过吸附多硫化物而抑制其

溶解于电解液中,减小正极活性物质的损失,提升循环放电稳定性。此外,S/CF 正极中均匀分布的碳纤维导电骨架为正极反应及其逆反应提供了良好的导电通道,这使得 Li_2S 和 Li_2S_2 等绝缘物质不易积聚,提升活性物质反应可逆性和循环稳定性。S/CF 正极在开始阶段的循环放电过程中容量损失较大,这可能是由于渗入碳纤维膜中的硫含量过大,超出了碳纤维侧表面的有效吸附量,造成少量反应物因未良好附着而溶解损失。

从图 6(c)中可看出,S/CF 正极和 S/AB 正极的电化学阻抗谱均由高频区的半圆和低频区的直线构成,半圆直径大小对应电化学反应中电荷转移电阻的大小^[21-22],电荷转移电阻越小,电化学反应越容易进行^[23]。由图 6(c)可知,S/CF 正极中的电化学反应比 S/AB 正极更容易进行。S/CF 正极中碳纤维之间的空隙有利于电解液的渗透和增大反应面积,且碳纤维骨架提供的良好导电性有助于电荷的转移,这使得电化学反应更易进行。从图 6(d)中可看出,与 S/CF 正极相比,S/AB 正极表面空隙少,这不利于电解液的浸润渗透和形成大的电化学反应面积。

2.5 循环后硫/碳纤维混合膜的形貌

从图 7(a)中可看出,50 次循环充放电后,碳纤维仍能保持良好的垂直取向性,能提供从正极材料至

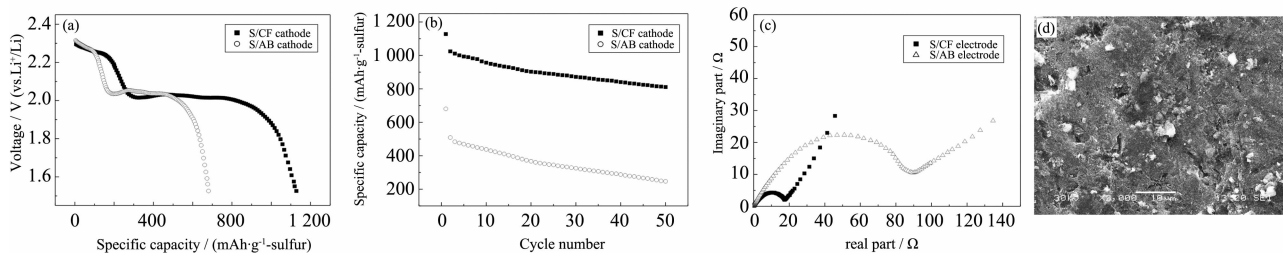


图 6 S/CF 正极和 S/AB 正极的首次放电图(a),循环放电图(b),电化学阻抗谱图(c)及 S/AB 正极表面的 SEM 图(d)

Fig.6 Initial discharge curves (a), cycle performance (b), impedance spectra (c) of S/CF cathode and S/AB cathode and SEM image (d) of S/AB cathode

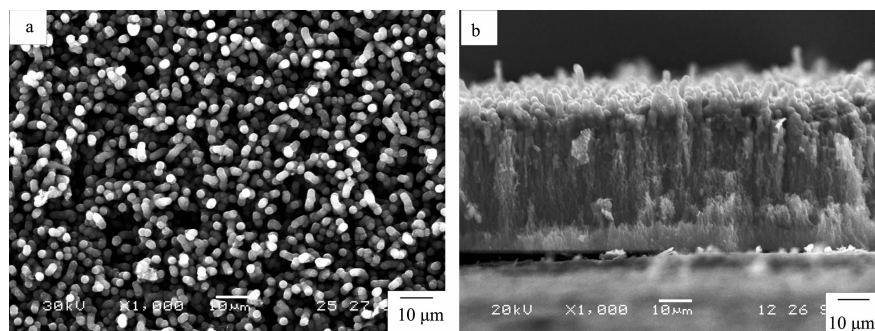


图 7 S/CF 正极循环充放电 50 次后的表面(a)及断面 SEM 图(b)

Fig.7 SEM images of surface (a) and fracture surface (b) of the S/CF cathode after 50 cycles

集流体的良好导电通道。碳纤维之间的空隙也有利于电解液的浸润渗透,增大电化学反应面积。从图 7(b)可看出,50 次循环充放电后,碳纤维形成的导电骨架仍能保持,导电骨架的稳定性能维持较高的硫利用率和循环稳定性。

3 结 论

采用热丝化学气相沉积的方法在铁箔上制备碳纤维膜,碳纤维膜的致密度随丝基距减小先升高后降低,随 H_2 与 $(Ar+C_3H_6O)$ 的流量比减小而升高。当丝基距为 6 mm, H_2 与 $(Ar+C_3H_6O)$ 的体积流量比为 30/40 时,铁箔上可沉积厚度为 50 μm 的致密碳纤维膜,其中碳纤维的直径为 5 μm 且有良好的垂直取向性和较高的结晶度。

在由致密碳纤维膜通过渗硫制备的 S/CF 复合膜正极中,无导电性差的粘合剂,密集碳纤维形成了均匀分布且取向性良好的导电骨架,其为硫提供了至集流体的大量良好导电通道,提升了硫的利用率。碳纤维导电骨架侧表面对多硫化物的吸附作用和对绝缘产物(Li_2S 和 Li_2S_2)积聚的抑制作用提高了正极循环放电的稳定性。在电流密度为 $0.4\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的条件下,S/CF 正极的初次放电比容量为 $1\,128\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,50 次循环充放电后的放电比容量为 $811\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

参考文献:

- [1] LIANG Xiao(梁宵), WEN Zhao-Yin(温兆银), LIU Yu(刘宇). *Prog. Chem. (Huaxue Jinzhan)*, **2011**,**23**(2/3):520-526
- [2] Kolosnitsyn V S, Karaseva E V. *Russ. J. Electrochem.*, **2008**,**44**(5):506-509
- [3] Li Y J, Zhan H, Liu S Q, et al. *J. Power Sources*, **2010**,**165**(9):2645-2649
- [4] WANG Wei-Kun(王维坤), YU Zhong-Bao(余仲宝), YUAN Ke-Guo(苑克国), et al. *Prog. Chem. (Huaxue Jinzhan)*, **2011**,**23**(2/3):540-547
- [5] Lai C, Gao X P, Zhang B, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**,**113**(11):4712-4716
- [6] Liang C, Dudney N J, Howe J Y. *Chem. Mater.*, **2009**,**21**(19):4724-4730
- [7] Liang X, Wen Z Y, Liu Y, et al. *J. Power Sources*, **2011**,**196**(7):3655-3658
- [8] Zhang B, Qin X, Li G R, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2010**,**3**(10):1531-1537
- [9] Zheng W, Liu Y W, Hu X G, et al. *Electrochim. Acta*, **2006**,**51**(7):1330-1335
- [10] Yuan L X, Yuan H P, Qiu X P, et al. *J. Power Sources*, **2009**,**189**(2):1141-1146
- [11] Jeong S S, Choi Y J, Kim K W. *Mater. Sci. Forum*, **2006**,**510-511**:1106-1109
- [12] Suk R H, Lee S W, Ken K W, et al. *J. Mater. Sci. Forum*, **2007**,**534**(2):1509-1512
- [13] Choi Y J, Kim K W, Ahn H J, et al. *J. Alloys Compd.*, **2008**,**449**(1):313-316
- [14] Liang X, Liu Y, Wen Z Y, et al. *J. Power Sources*, **2011**,**196**(16):6951-6955
- [15] Qiu L L, Zhang S C, Zhang L, et al. *Electrochim. Acta*, **2010**,**55**(15):4632-4636
- [16] Liang X, Wen Z Y, Liu Y, et al. *Solid State Ionics*, **2011**,**192**(1):347-350
- [17] Trofimov B A, Markova M V, Morozova L V, et al. *Electrochim. Acta*, **2011**,**56**(5):2458-2463
- [18] Wang W K, Wang Y, Huang Y Q, et al. *Appl. Electrochem.*, **2010**,**40**(2):321-325
- [19] GU Jian-Yu(谷建宇), LI Kai-Xi(李开喜), LIU Yue(刘越). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**(8):1342-1348
- [20] Yuan L X, Qiu X P, Chen L Q, et al. *J. Power Sources*, **2009**,**189**(1):127-132
- [21] WANG Hong-Bo(王洪波), CHENG Fang-Yi(程方益), TAO Zhan-Liang(陶占良), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**,**27**(5):816-822
- [22] LIU Rong-Fang(刘蓉芳), CHENG Fang-Yi(程方益), TAO Zhan-Liang(陶占良), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**,**27**(6):1021-1026
- [23] Wu F, Wu S X, Chen R J, et al. *Chin. Chem. Lett.*, **2009**,**20**:1255-1258